

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-313299

(P2003-313299A)

(43) 公開日 平成15年11月6日 (2003. 11. 6)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テ-マコード*(参考)
C 0 8 G 77/60		C 0 8 G 77/60	4 G 0 7 2
C 0 1 B 33/029		C 0 1 B 33/029	4 J 0 3 5
H 0 1 L 21/368		H 0 1 L 21/368	Z 5 F 0 5 3

審査請求 未請求 請求項の数15 O L (全 10 頁)

(21) 出願番号 特願2002-119961 (P2002-119961)

(22) 出願日 平成14年4月22日 (2002. 4. 22)

(71) 出願人 000002369

セイコーエプソン株式会社

東京都新宿区西新宿2丁目4番1号

(71) 出願人 000004178

J S R株式会社

東京都中央区築地五丁目6番10号

(72) 発明者 青木 敬

長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコーエプソン株式会社内

(74) 代理人 100079108

弁理士 稲葉 良幸 (外2名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高次シラン組成物及び該組成物を用いたシリコン膜の形成方法

(57) 【要約】

【課題】 本発明は、基板に塗布する場合の濡れ性、沸点及び安全性の観点から分子量のより大きな高次シラン化合物を含み、特に、容易に且つ良質なシリコン膜を形成することができる高次シラン組成物、及び該組成物を用いて優れたシリコン膜を形成する方法を提供することを課題とする。

【解決手段】 本発明は、光重合性を有するシラン化合物の溶液又は光重合性を有する液体状のシラン化合物に、紫外線を照射することにより光重合してなる高次シラン化合物を含有することを特徴とする高次シラン組成物を提供することにより、前記課題を解決したものである。また、本発明は、前記高次シラン組成物を、基板に塗布することを特徴とするシリコン膜の形成方法を提供するものである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 光重合性を有する液体状のシラン化合物に、紫外線を照射することにより光重合してなる高次シラン化合物を含有することを特徴とする高次シラン組成物。

【請求項2】 光重合性を有するシラン化合物の溶液に、紫外線を照射することにより光重合してなる高次シラン化合物を含有することを特徴とする高次シラン組成物。

【請求項3】 前記高次シラン化合物は、その常圧での沸点がその分解点よりも高い、請求項1又は2記載の高次シラン組成物。

【請求項4】 前記高次シラン組成物が溶媒を含有し、該溶媒の沸点は、前記高次シラン化合物の分解点よりも低いことを特徴とする請求項3記載の高次シラン組成物。

【請求項5】 前記紫外線は、前記シラン化合物の溶液に用いる溶媒を分解しない波長を有する、請求項2～4の何れかに記載の高次シラン組成物。

【請求項6】 前記紫外線の波長が、250nm以上である、請求項1～5の何れかに記載の高次シラン組成物。

【請求項7】 前記紫外線の照射時間が、0.1秒～120分である、請求項1～6の何れかに記載の高次シラン組成物。

【請求項8】 前記シラン化合物は、その分子内に少なくとも一つの環状構造を有する、請求項1～7の何れかに記載の高次シラン組成物。

【請求項9】 前記シラン化合物は、一般式 Si_nX_{2n} (式中、Xは水素原子及び／又はハロゲン原子を示し、nは3以上の整数を示す。) で表される、請求項1～8の何れかに記載の高次シラン組成物。

【請求項10】 前記紫外線を照射した後、更に、周期表の第3B族元素を含む物質又は周期表の第5B族元素を含む物質を添加してなる、請求項1～9の何れかに記載の高次シラン組成物。

【請求項11】 前記紫外線を照射する前に、前記シラン化合物の溶液に、周期表の第3B族元素を含む物質又は周期表の第5B族元素を含む物質を添加してなる、請求項1～9の何れかに記載の高次シラン組成物。

【請求項12】 シリコン膜を形成するための、請求項1～11の何れかに記載の高次シラン組成物。

【請求項13】 請求項1～12の何れかに記載の高次シラン組成物を、基板に塗布することを特徴とするシリコン膜の形成方法。

【請求項14】 前記高次シラン組成物を基板に塗布した後、熱処理および／または光処理を行う、請求項13記載のシリコン膜の形成方法。

【請求項15】 前記高次シラン組成物として溶媒を含有する組成物を使用し、該組成物を基板に塗布した後、

該溶媒のみを選択的に除去した後に、熱処理および／または光処理を行う、請求項13記載のシリコン膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、特に、集積回路、薄膜トランジスタ、光電変換装置、及び感光体等の用途に応用される高次シラン組成物及びシリコン膜の形成方法に関する。詳細には、特に容易に且つ良質なシリコン膜を形成することができる高次シラン組成物及び該組成物を用いて優れたシリコン膜を形成する方法に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】集積回路や薄膜トランジスタ等に応用されるシリコン薄膜(アモルファスシリコン膜やポリシリコン膜等)のパターン形成は、CVD (Chemical Vapor Deposition) 法等の真空プロセスにより全面にシリコン膜を形成した後、フォトリソグラフィにより不要部分を除去するといったプロセスで行われるのが一般的である。しかし、この方法では、大掛かりな装置が必要であること、原料の使用効率が悪いこと、原料が気体であるため扱いにくいこと、大量の廃棄物が発生すること、等といった問題がある。

【0003】特開平1-29661号公報には、ガス状の原料を冷却した基板上に液体化して吸着させ、化学的に活性な原子状の水素と反応させてシリコン系の薄膜を形成する方法が開示されているが、以下のような問題点がある。即ち、原料の水素化ケイ素を気化と冷却を続けて行うため複雑な装置が必要になるのみでなく、膜厚の制御が困難である。

【0004】また、特開平5-144741号公報及び特開平7-267621号公報には、液体状の水素化ケイ素を基板に塗布し、加熱やUV照射によってシリコン膜を作成する方法が開示されている。しかし、これらの方法では、低分子量の材料を用いているため、系が不安定であり取り扱いに難点がある。また、これらの方法で用いる溶液は基板への濡れ性が悪いため、基板への塗布がそもそも困難であるのに加えて、低分子量であるため低沸点であり、加熱時にシリコン膜を形成するより早く蒸発してしまい目的の膜を得るのは非常に困難である。つまり、如何に分子量が大きい(濡れ性がよく、沸点が高く、安全な)高次シランを材料として用いるかが成膜上重要なポイントとなる。

【0005】その解決法として、特開平10-321536号公報には、塗布前の処理として、高次シランの溶液と触媒との混合物を熱分解又は光分解して、溶液の濡れ性を向上させようとする方法が試みられているが、この方法では、ニッケル等の触媒の溶液中への混合を必要とするものであり、シリコン膜の性質を著しく劣化させるという欠点がある。

【0006】分子量の大きいシラン化合物を直接合成する方法は合成手順、および精製法が一般的に非常に困難であり、特開平11-260729号公報に記載のように、熱重合により高次シランを直接合成する方法も試みられているが、せいぜい Si_9H_{20} が低収率で得られる程度であり、この程度の分子の大きさでは、濡れ性等の上記性能の発現にはまだまだ不十分である。

【0007】ところで、n型、p型のドーパントを含むシリコン膜の形成方法としては、シリコン膜を作成した後、イオン注入法でドーパントを導入するのが一般的である。これに対して、上述した高次シラン溶液からなるシリコン膜の形成プロセスの過程で、ドーパント源を材料液体に混合することによりドーパされたシリコン膜を形成する方法が特開平2000-31066号公報に記載されている。しかし、この方法でも、加熱過程で高次シラン溶液が蒸発して減少し、それに伴ってドーパント源も蒸発してしまうといった、低分子系の材料を用いる場合の根本的な問題点があるため、ドーパントを効果的に添加することが困難である。

【0008】そこで、本発明は、基板に塗布する場合の濡れ性、沸点及び安全性の観点から分子量のより大きな高次シランを含み、特に、容易に且つ良質なシリコン膜を形成することができる高次シラン組成物、及び該組成物を用いて優れたシリコン膜を形成する方法を提供することを課題とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意研究した結果、特定の性質を有するシラン化合物としてシクロペンタシラン(Si_5H_{10})に代表される、環状のシリコン鎖を有するシラン化合物の溶液を用いて特定の重合プロセスにより形成された高次シランを含有する組成物が、前記課題を解決し得ることの知見を得た。

【0010】本発明は、前記知見に基づきなされたもので、光重合性を有するシラン化合物の溶液に、紫外線を照射することにより光重合してなる高次シラン化合物を含有することを特徴とする高次シラン組成物を提供することにより、前記課題を解決したものである。

【0011】また、本発明は、光重合性を有する液体状のシラン化合物に、紫外線を照射することにより光重合してなる高次シラン化合物を含有することを特徴とする高次シラン組成物を提供するものである。

【0012】また、本発明は、前記高次シラン化合物として、その常圧での沸点がその分解点よりも高いものを含有する前記高次シラン組成物を好適に提供する。

【0013】また、本発明は、前記高次シラン組成物が溶媒を含有し、該溶媒の沸点は、前記高次シラン化合物の分解点よりも低い前記高次シラン組成物を好適に提供する。

【0014】また、本発明は、前記紫外線が、前記シラン化合物の溶液に用いる溶媒を分解しない波長を有する

前記高次シラン組成物を好適に提供する。

【0015】また、本発明は、前記紫外線の波長が、250nm以上である前記高次シラン組成物を好適に提供する。

【0016】また、本発明は、前記紫外線の照射時間が、0.1秒～120分である前記高次シラン組成物を好適に提供する。

【0017】また、本発明は、前記シラン化合物として、その分子内に少なくとも一つの環状構造を有するものを用いる前記高次シラン組成物を好適に提供する。

【0018】また、本発明は、前記シラン化合物として、一般式 Si_nX_{2n} （式中、Xは水素原子及び／又はハロゲン原子を示し、nは3以上の整数を示す。）で表されるものを用いる前記高次シラン組成物を好適に提供する。

【0019】また、本発明は、前記紫外線を照射した後、更に、周期表の第3B族元素を含む物質又は周期表の第5B族元素を含む物質を添加してなる前記高次シラン組成物を好適に提供する。

【0020】また、本発明は、前記紫外線を照射する前に、前記シラン化合物の溶液に、周期表の第3B族元素を含む物質又は周期表の第5B族元素を含む物質を添加してなる前記高次シラン組成物を好適に提供する。

【0021】また、本発明は、シリコン膜を形成するための前記高次シラン組成物を好適に提供する。

【0022】本発明は、さらに、前記高次シラン組成物を、基板に塗布することを特徴とするシリコン膜の形成方法を提供するものである。

【0023】また、本発明は、前記高次シラン組成物を基板に塗布した後、熱処理および／または光処理を行う、前記シリコン膜の形成方法を好適に提供する。

【0024】また、本発明は、前記高次シラン組成物として溶媒を含有する組成物を使用し、該組成物を基板に塗布した後、該溶媒のみを選択的に除去した後に、熱処理および／または光処理を行う、前記シリコン膜の形成方法を好適に提供する。

【0025】

【発明の実施の形態】（高次シラン組成物）以下、本発明の高次シラン組成物を、その好ましい実施形態に基づいて詳細に説明する。

【0026】本発明の高次シラン組成物は、光重合性を有するシラン化合物の溶液に、紫外線（以下、「UV」という。）を照射することにより光重合してなる、光重合体としての高次シラン化合物を含有するものである。本発明に係る高次シラン化合物は、このように光重合性を有するという特定のシラン化合物の溶液にUVを照射して該シラン化合物が光重合することにより形成されたもので、その分子量が従来のシリコン膜作成方法で用いられている高次シラン化合物（例えば、 Si_6H_{14} であれば分子量は182）に比しても比較にならない程大

きなものである。本発明の高次シラン組成物に含まれる高次シラン化合物は、1800程度までの分子量のものが確認されている（図1のMALDI-TOFMS参照）。尚、本発明の高次シラン組成物は、前記の光重合性を有するシラン化合物の溶液の代わりに光重合性を有する液体状のシラン化合物を用いてこれに、紫外線を照射することにより光重合してなる高次シラン化合物を含有するものであってもよい。

【0027】本発明の高次シラン組成物は、このように分子量が大きな高次シラン化合物の溶液からなるものであるため、特にシリコン膜を形成する場合に、基板に対して非常に優れた濡れ性を示し、従来の方法に比して非常に綺麗に基板への塗布を行うことができる。また、本発明の高次シラン組成物が含有する高次シラン化合物は、その分子量が非常に大きい。高次シラン化合物は分子量が大きい程反応性が下がる為、従来のものより安全に扱うことができる。

【0028】また、本発明の高次シラン組成物が含有する高次シラン化合物は、その巨大な分子量により常圧での沸点が分解点より高いため、シリコン膜を形成する場合の加熱焼成時においてもシリコン膜が形成する前に高次シラン化合物が蒸発してしまうといった問題もない。なお、実際にこのような高次シラン化合物を加熱すると、沸点に達する以前に分解してしまうため、分解点より高い沸点は実験的に決めることはできない。しかし、ここでは蒸気圧の温度依存性や、理論計算によって求めた理論値としての常圧での沸点を意味している。

【0029】また、本発明の高次シラン組成物を用いれば、この高次シラン化合物の沸点が分解点より高いという性質から、従来の様に蒸発してしまう前に急いで高温で加熱するといった必要がない。つまり、昇温速度を穏やかにしたり、減圧しながら比較的低温で加熱するといったプロセスが可能となる。このことは、シリコン膜を形成する場合のシリコン同士の結合スピードを制御できるだけでなく、シリコン膜を形成するほど高温ではないが溶媒の沸点よりは高い温度を維持するといった方法によって、シリコン膜中からシリコンの特性劣化の原因となる溶媒を従来の方法よりも効率良く減らすことが可能となることを意味する。

【0030】本発明の高次シラン組成物が含有する高次シラン化合物は、以上のような点でその沸点がその分解点よりも高いことが好ましい。このような沸点が分解点よりも高い高次シラン化合物は、原料のシラン化合物として後述の好ましいシラン化合物を選定したり、照射するUVとして後述の好ましい波長のUV、および照射時間、照射方法、照射エネルギー、および用いる溶媒およびUV照射後の精製方法を選定すること等により容易に得ることができる。

【0031】本発明の高次シラン組成物によれば、以上の効果により、従来の方法に比して容易に且つ良質なシ

リコン膜を形成することができる。勿論、このようにして形成されるアモルファスシリコン膜は、更なる熱処理やエキシマレーザーアニール等の方法によって結晶化させ、更なる性能の向上を図ることもできる。

【0032】本発明において、高次シラン化合物の分子量分布は、UVの照射時間や照射量、照射方法によってコントロールすることができる。また、高次シラン化合物は、シラン化合物へのUV照射後に、一般的な重合体の精製法であるGPCなどを用いて分離精製することで、任意の分子量の高次シラン化合物を取り出すことができる。また、分子量の異なる高次シラン化合物の間での溶解度の差を利用して精製を行うことも出来る。また、分子量の異なる高次シラン化合物の間での、常圧または減圧下での沸点の差を利用して分留による精製を行うことも出来る。このようにして、高次シラン組成物内の高次シラン化合物の分子量のコントロールを行うことで、より特性バラツキの抑えられた良質のシリコン膜を得ることが出来るようになる。

【0033】高次シラン化合物は、その分子量が大きくなればなるほど沸点が高くなり、また溶媒に対する溶解度も減少していく。このため、UVの照射条件によっては光重合後の高次シラン化合物が溶媒に溶解しきれずに析出することがあるので、この場合はマイクロフィルタなどを用いてろ過するといった方法を用いて不溶成分を除去し、高次シラン組成物を精製することができる。

【0034】シラン化合物の溶液に照射する紫外線（UV）は、該溶液に用いる溶媒を分解しない波長のものが好ましく、具体的には、その波長が250nm以上、特に300nm以上であることが好ましい。本発明において、「溶媒を分解しない波長」とは、紫外線の照射によって溶媒分子中の化学結合が切断されない程度の波長を意味する。上記の波長域のUVを用いることにより、溶媒に起因する炭素原子などの不純物原子が熱および/または光処理後のシリコン膜に混入する事を防ぐことができ、より特性の良いシリコン膜を得ることができるようになる。

【0035】UVの照射時間は、所望の分子量分布の高次シラン化合物が得られる点で、0.1秒～120分、特に1～30分であることが好ましい。また、UVの照射方法としては、所望の分子量分布の高次シラン化合物が得られる点で、シラン化合物を溶媒で希釈してから照射したり、シラン化合物の溶液を攪拌しながら容液全体に均一にUVの照射を行うことが好ましい。

【0036】また、本発明の高次シラン組成物は、その粘度および表面張力を、高次シラン化合物の分子量分布に関する上記調整方法とともに溶媒の調整によって、容易にコントロールすることができる。これは、液体によってシリコン膜を形成する場合において、最大のメリットである、液滴吐出を用いたパターンニングを行う過程においては非常に有利な点である。

【0037】本発明の高次シラン組成物を調製するためのシラン化合物としては、UVの照射により重合し得るという光重合性を有する限り特に制限されず、例えば、一般式 Si_nX_m (ここで、 n は3以上の、また m は4以上のそれぞれ独立な整数を示し、 X は水素原子及び／又はハロゲン原子等の置換基を示す。) で表されるシラン化合物等が挙げられる。

【0038】このようなシラン化合物としては、一般式 Si_nX_{2n} (式中、 n は3以上の整数を示し、 X は水素原子及び／又はハロゲン原子を示す。) で表される環状のシラン化合物や、一般式 $\text{Si}_n\text{X}_{2n-2}$ (式中、 n は4以上の整数を示し、 X は水素原子及び／又はハロゲン原子を示す。) で表される環状構造を2個以上有するシラン化合物の他、分子内に少なくとも一つの環状構造を有する水素化珪素及びそのハロゲン置換体等、本発明に係る紫外線照射による光重合プロセスを適用し得る、光重合性を有するシラン化合物の全てが挙げられる。

【0039】そのようなシラン化合物としては、具体的には、1個の環状構造を有するものとして、シクロトリシラン、シクロテトラシラン、シクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、シクロヘプタシラン等が挙げられ、2個の環状構造を有するものとして、1、1'-ビシクロブタシラン、1、1'-ビシクロペンタシラン、1、1'-ビシクロヘキサシラン、1、1'-ビシクロヘプタシラン、1、1'-シクロブタシリルシクロペンタシラン、1、1'-シクロブタシリルシクロヘキサシラン、1、1'-シクロブタシリルシクロヘプタシラン、1、1'-シクロペンタシリルシクロヘキサシラン、1、1'-シクロペンタシリルシクロヘプタシラン、1、1'-シクロヘキサシリルシクロヘプタシラン、スピロ[2、2]ペンタシラン、スピロ[3、3]ヘプタシラン、スピロ[4、4]ノナシラン、スピロ[4、5]デカシラン、スピロ[4、6]ウンデカシラン、スピロ[5、5]ウンデカシラン、スピロ[5、6]ウンデカシラン、スピロ[6、6]トリデカシラン等が挙げられ、その他にこれらの骨格の水素原子を部分的に SiH_3 基やハロゲン原子に置換したシラン化合物を挙げることができる。これらは2種以上を混合して使用することもできる。

【0040】これらの内、分子内の最低一箇所に環状構造を有するシラン化合物は光に対する反応性が極度に高く、光重合が効率よく行えるという点から、これを原料として用いることが好ましい。その中でもシクロテトラシラン、シクロペンタシラン、シクロヘキサシラン、シクロヘプタシラン等の Si_nX_{2n} (式中、 n は3以上の整数を示し、 X は水素原子及び／又はフッ素原子、塩素原子、臭素原子、沃素原子等のハロゲン原子を示す。) で表されるシラン化合物は、以上の理由に加えて合成、精製が容易であるという観点から特に好ましい。

【0041】尚、シラン化合物としては、前述の環状構

造を有するシラン化合物が好ましいが、本発明に係る紫外線照射による光重合プロセスを阻害しない限りにおいては、必要に応じて、 n -ペンタシラン、 n -ヘキサシラン、 n -ヘプタシラン等のシラン化合物や、ホウ素原子及び／又はリン原子等により変性された変性シラン化合物等を併用しても構わない。

【0042】また、シラン化合物の溶液を形成するための溶媒としては、シラン化合物を溶解し、該化合物と反応しないものであれば特に限定されないが、通常、室温での蒸気圧が0.001~200mmHgのものが用いられる。蒸気圧が200mmHgより高いときには、コーティングで塗膜を形成する場合に溶媒が先に蒸発してしまい良好な塗膜を形成することが困難となる。一方、蒸気圧が0.001mmHgより低いときには、同様にコーティングで塗膜を形成する場合に乾燥が遅くなりケイ素化合物のコーティング膜中に溶媒が残留し易くなり、後工程の熱および／または光処理後にも良質のシリコン膜が得られ難い。また、上記溶媒としてはその常圧での沸点が室温以上であり、高次シラン化合物の分解点である250℃~300℃よりも低いものを用いることが好ましい。高次シラン化合物の分解点よりも低い溶媒を用いることによって、塗布後に高次シラン化合物を分解せずに加熱によって溶媒だけを選択的に除去できるため、シリコン膜に溶媒が残留することを防ぐことができ、より良質の膜を得ることができる。

【0043】シラン化合物の溶液に使用する溶媒の具体例としては、 n -ヘキサン、 n -ヘプタン、 n -オクタン、 n -デカン、ジシクロペンタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、デュレン、インデン、テトラヒドロナフタレン、デカヒドロナフタレン、スクワランなどの炭化水素系溶媒の他、ジプロピルエーテル、エチレングリコールジメチルエーテル、エチレングリコールジエチルエーテル、エチレングリコールメチルエチルエーテル、ジエチレングリコールジメチルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールメチルエチルエーテル、テトラヒドロフラン、テトラヒドロピラン、1、2-ジメトキシエタン、ビス(2-メトキシエチル)エーテル、 p -ジオキサンなどのエーテル系溶媒、さらにプロピレンカーボネート、 γ -ブチロラクトン、 N -メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、アセトニトリル、ジメチルスルホキシドなどの極性溶媒を挙げることができる。これらの内、シラン化合物の溶解性と該溶液の安定性の点で炭化水素系溶媒、エーテル系溶媒が好ましく、さらに好ましい溶媒としては炭化水素系溶媒を挙げることができる。これらの溶媒は、単独でも、或いは2種以上の混合物としても使用できる。

【0044】また、前記紫外線を照射する前に、前記シラン化合物の溶液には、周期表の第3B族元素を含む物質又は周期表の第5B族元素を含む物質(ドーパント

源)を添加することができる。シリコン膜を形成する場合において、前記シラン化合物の溶液にかかるドーパント源を混入した後にUVを照射するというプロセスは、従来の方法では見られない新規なプロセスである。かかるプロセスによれば、UVの照射によって、分子レベルでドーパントと高次シラン化合物の結合を引き起こすことができ、その溶液を基板に塗布、熱処理及び／又は光処理により性能の良いn型、p型にドーパされたシリコン膜を形成することができる。勿論、かかるプロセスで形成したドーパシリコン膜は、加熱等のステップにより、更なる特性向上を図ることができる。特に、この物質を含むシラン化合物の溶液から形成した高次シラン組成物を基板に塗布した後、後述の熱処理及び／又は光処理によって、かかる物質(ドーパント)を活性化することができる。また、添加するドーパント源の濃度は、最終的に必要なシリコン膜中のドーパント濃度に応じて決めればよく、UVを照射した後に溶剤で希釈して濃度を調節したり、ドーパント源を添加せずにUV照射した高次シラン組成物と混合しても良い。

【0045】この周期表の第3B族元素を含む物質及び周期表の第5B族元素を含む物質(ドーパント)としては、リン、ホウ素、砒素等の元素を含む物質で、具体的には、特開2000-31066号公報に挙げられているような物質が例示できる。

【0046】前記シラン化合物の溶液にUVを照射することにより光重合して形成した高次シラン組成物中の高次シラン化合物の濃度は、シリコン膜を形成する場合において基板に塗布した際の高次シラン化合物の不均一な析出を防止し、均一な塗布膜が得られる点で、1~80重量%程度が好ましく、所望のシリコン膜厚に応じて適宜調整することができる。

【0047】本発明の高次シラン組成物は、高次シラン化合物とともに溶媒を含む溶液からなるものであり、更に、必要に応じて他の添加物を添加することができる。

【0048】本発明の高次シラン組成物には、更に、周期表の第3B族元素を含む物質又は周期表の第5B族元素を含む物質をドーパント源として添加することができる。このような物質を適宜選定して添加することにより、ドーパントを導入した所望のn型、p型のシリコン膜を形成することができる。このような物質を添加した高次シラン組成物を用いてシリコン膜を形成するプロセスにおいては、高次シラン化合物の沸点が高いため蒸発しにくくその結果、ドーパント源の蒸発も抑えることができ、このため従来の方法よりも効率良く膜中へドーパントを導入することができる。尚、前述したように、前記シラン化合物の溶液にかかる物質をUV照射前に添加して高次シラン化合物を形成する場合には、この段階(UV照射後)において添加する必要がない。この周期表の第3B族元素を含む物質及び周期表の第5B族元素を含む物質としては、前述したUV照射前に前記シラン

化合物に添加するこれらの物質として例示したものと同様である。また、この高次シラン組成物を基板に塗布した後、後述の熱処理及び／又は光処理によって、かかる物質(ドーパント)を活性化することができる。

【0049】また、本発明の高次シラン組成物には、その目的の機能を損なわない範囲で必要に応じて、フッ素系、シリコン系、ノニオン系などの表面張力調節材を微量添加することができる。これらの表面張力調節材は、溶液の塗布対象物への濡れ性を良好化し、塗布した膜のレベルリング性を改良し、塗膜のぶつぶつの発生、ゆず肌の発生などを防止しに役立つものである。

【0050】本発明の高次シラン組成物の粘度は、通常1~100mPa・sの範囲のものであり、塗布装置や目的の塗布膜厚に応じて適宜選択することができる。100mPa・sを超えると均一な塗布膜を得ることが困難になる。

【0051】本発明の高次シラン化合物は、特に、集積回路、薄膜トランジスタ、光電変換装置、及び感光体等の用途に応用されるシリコン膜の形成に有用である。

【0052】(シリコン膜の形成方法)次に、本発明のシリコン膜の形成方法について詳述する。本発明のシリコン膜の形成方法は、前述した高次シラン組成物を基板に塗布することを特徴とし、それ以外の点については、通常の溶液を用いたシリコン膜を形成する方法と同様の手法を適用することができる。本発明のシリコン膜の形成方法においては、前記高次シラン組成物を基板に塗布した後、熱処理および／または光処理を行う工程を好適に含む。また、前記高次シラン組成物として溶媒を含有する組成物を用いて基板に塗布した後、前記の熱処理および／または光処理を行う工程の前に、該溶媒のみを選択的に除去する工程を含んでも良い。

【0053】本発明のシリコン膜の形成方法は、一般に行われているCVD法のようにガスを供給するのではなく、前述した高次シラン組成物を基板に塗布した後、溶媒を乾燥させ高次シラン化合物の膜を形成し、この膜を熱分解および／または光分解してシリコン膜に変換する、或いは熱分解および／または光分解後、さらにレーザー処理により多結晶シリコン膜に変換するものである。さらに、ホウ素原子またはリン原子により変性されたシリコン膜を真空系でイオン注入することなく、p型あるいはn型のシリコン膜を形成するものである。

【0054】高次シラン組成物の塗布の方法としては、スピンコート法、ロールコート法、カーテンコート法、ディップコート法、スプレー法、液滴吐出法等の方法を用いることができる。塗布は一般には室温以上の温度で行われる。室温以下の温度では高次シラン化合物の溶解性が低下し一部析出する場合がある。本発明におけるシラン化合物、高次シラン化合物、高次シラン組成物は水、酸素と反応して変性してしまうので、一連の工程は水や酸素が存在しない状態であることが好ましい。よっ

て、一連の工程中の雰囲気は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス中で行なうことが好ましい。さらに必要に応じて水素などの還元性ガスを混入したものが好ましい。また、溶媒や添加物も水や酸素を取り除いたものを用いることが望ましい。

【0055】尚、本発明において、液滴吐出法とは、液滴を所望の領域に吐出することにより、被吐出物を含む所望パターンを形成する方法であり、インクジェット法と呼ぶこともある。但し、この場合、吐出する液滴は、印刷物に用いられる所謂インクではなく、デバイスを構成する材料物質を含む液状体であり、この材料物質は、例えばデバイスを構成する導電物質又は絶縁物質として機能し得る物質を含むものである。さらに、液滴吐出とは、吐出時に噴霧されるものに限らず、液状体の1滴1滴が連続するように吐出される場合も含む。

【0056】また、スピンコート法を用いる場合のスピンナーの回転数は、形成する薄膜の厚み、塗布溶液組成により決まるが一般には100～5000rpm、好ましくは300～3000rpmが用いられる。

【0057】本発明のシリコン膜の形成方法において、高次シラン組成物を塗布した後は、溶媒を除去するために加熱処理を行う。加熱する温度は使用する溶媒の種類、沸点（蒸気圧）により異なるが通常100℃～200℃である。雰囲気は上記塗布工程と同じ窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス中で行なうことが好ましい。この時系全体を減圧することで、溶媒の除去をより低温で行うこともできる。これにより、基板の熱による劣化を減少させることができる。

【0058】また、本発明のシリコン膜の形成方法は、溶媒が除去された基板上の高次シラン化合物を、熱処理および/または光処理によってシリコン膜に変換するものであり、本発明の形成方法によって得られるシリコン膜は、アモルファス状あるいは多結晶状であるが、熱処理の場合には一般に到達温度が約550℃以下の温度ではアモルファス状、それ以上の温度では多結晶状のシリコン膜が得られる。アモルファス状のシリコン膜を得たい場合は、好ましくは300℃～550℃、より好ましくは350℃～500℃が用いられる。到達温度が300℃未満の場合は、高次シラン化合物の熱分解が十分に進行せず、十分な厚さのシリコン膜を形成できない場合がある。

【0059】本発明において、熱処理を行う場合の雰囲気は、窒素、ヘリウム、アルゴンなどの不活性ガス、もしくは水素などの還元性ガスを混入したものが好ましい。多結晶状のシリコン膜を得たい場合は、上記で得られたアモルファス状シリコン膜に、レーザーを照射して多結晶シリコン膜に変換することができる。

【0060】一方、光処理を行う場合に使用する光の光源としては、低圧あるいは高圧の水銀ランプ、重水素ランプあるいはアルゴン、クリプトン、キセノン等の希ガスの放電光の他、YAGレーザー、アルゴンレーザー、炭酸ガスレーザー、XeF、XeCl、XeBr、KrF、KrCl、ArF、ArClなどのエキシマレーザー等が挙げられる。これらの光源は、一般には、10～5000Wの出力のものが用いられるが、通常100～1000Wで十分である。これらの光源の波長は高次シラン化合物が多少でも吸収するものであれば特に限定されないが、通常170nm～600nmである。また、多結晶シリコン膜への変換効率の点で、レーザー光の使用が特に好ましい。これらの光処理時の温度は通常室温～1500℃であり、得られるシリコン膜の半導体特性に応じて適宜選ぶことができる。

【0061】本発明のシリコン膜の形成方法において使用する基板としては、特に限定されないが、通常の石英、ホウ珪酸ガラス、ソーダガラスの他、ITOなどの透明電極、金、銀、銅、ニッケル、チタン、アルミニウム、タングステンなどの金属基板、さらにこれらの金属を表面に有するガラス、プラスチック基板などを使用することができる。

【0062】本発明のシリコン膜の形成方法によって得られるシリコン膜は、集積回路、薄膜トランジスタ、光電変換装置、及び感光体等の用途に応用することができる。

【0063】

【実施例】以下に、本発明を下記実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0064】以下の実施例は全て酸素濃度1ppm以下の窒素雰囲気下で行った。

（実施例1～5）シクロヘキサシラン3gをベンゼン10mlに溶解させ、溶液を調製した。この溶液を20mlのガラスビーカーにいれ、攪拌しながら波長308nmのUVを20mW/cm²で5分間照射した後、0.5μmのフィルターで濾過を行い、高次シラン組成物を得た。この高次シラン組成物を塗布溶液として1000rpmでスピンコート法を用いて石英基板上に塗布した。この高次シラン組成物を塗布した基板を表1に示すように条件を変えて焼成し、石英基板上に茶褐色のアモルファスシリコン膜を形成した。得られたアモルファスシリコン膜についてのESCA測定の結果（表面組成）及びRAMAN分光法による測定の結果（結晶化率）を表1に並べて示す。

【0065】

【表1】

	焼成条件	ケイ素 (%)	酸素 (%)	炭素 (%)	結晶化 率 (%)
実施例 1	100℃で30分⇒350℃で10分	87	12	0	5
実施例 2	100℃で30分⇒500℃で10分	98	2	0	20
実施例 3	350℃で10分	83	12	5	4
実施例 4	500℃で10分	93	2	5	15
実施例 5	50℃/minで600℃まで昇温	96	2	2	10

【0066】実施例1と実施例2ではまず100℃で加熱し、溶媒であるベンゼンを除去した後、それぞれ350℃、500℃で焼成することにより高次シラン化合物をアモルファスシリコン膜へと変化させている。350℃では焼成が不十分なため焼成後に膜の一部が酸化されたが、500℃で焼成を行った実施例2では、ほぼ酸素を含まない良質なシリコン膜が形成できた。また、実施例3と実施例4では上記、実施例1と実施例2の様な溶媒除去工程を経なかった為、溶媒であるベンゼンの炭素原子がシリコン膜の中に残留してしまった。また、実施例5では室温から毎秒50℃のスピードで昇温をおこなった。10分後500℃になった時点で加熱を止め、シリコン膜を作成した。昇温速度が速い為溶媒が除去しきれずにシリコン膜中に炭素が残留したが、10分という短い時間で溶媒の除去と高次シラン化合物の焼成を行うことができおり、シリコンも96%以上含まれた良質の膜が得られた。

【0067】実施例2で得られたアモルファスシリコン膜に対し、アルゴン雰囲気中で波長308nmのエキシマレーザーをエネルギー密度300mJ/cm²で照射した。RAMAN分光法による測定の結果、結晶化率90%の多結晶シリコン膜が得られた。

	UV照射条件	ケイ素 (%)	酸素 (%)	炭素 (%)	膜厚 (nm)
実施例 6	436nm、10分：20mW/cm ²	98	2	0	180
実施例 7	436nm、20分：20mW/cm ²	98	2	0	240
実施例 8	254nm、10分：15mW/cm ²	98	2	0	260
実施例 9	254nm、20分：15mW/cm ²	98	2	0	310
実施例 10	172nm、10分：10mW/cm ²	87	1	12	360
実施例 11	172nm、20分：10mW/cm ²	84	1	15	540

【0071】実施例6～実施例11の結果からUVの照射エネルギー、照射時間によって、膜厚が変化しており、これらの最適なコントロールにより任意の厚さのアモルファスシリコン膜を得られることが分かった。また、実施例10、実施例11では波長172nmのUVにより溶媒であるキシレンのメチル基が光により乖離し、アモルファスシリコン膜中に取り込まれてしまったことが分かる。

【0072】(実施例12) 上記実施例9と同様の方法で調製した高次シラン組成物の粘度を測定したところ、70mPa・sであった。このままでは液滴吐出法による塗布は難しい為、この溶液10mlをヘキサン100mlで希釈し、溶解しきれなくなった長鎖の高次シラン化合物を0.2μmのフィルタを用いてろ過して、新しい高次シラン組成物を調整した。この溶液の粘度は3m

【0068】実施例2で得られたアモルファスシリコン膜を、水素3%含有アルゴン雰囲気中で800℃にて10時間熱処理を行い、再びRAMAN分光法による測定を行ったところ、上記のアモルファスシリコン膜は結晶化率95%の多結晶シリコン膜に変換されていた。

【0069】(実施例6～11) シクロペンタシラン5gをキシレン20mlに溶解させ、溶液を調製した。この溶液を50mlのガラスビーカーにいれ、攪拌しながら表2に示すように照射条件を変えながら、UVを照射した。この溶液を0.5μmのフィルターでろ過を行い不溶成分を取り除き、高次シラン組成物を得た。この高次シラン組成物を塗布溶液として1500rpmでスピコート法を用いて無アルカリガラス基板上に塗布した。この高次シラン組成物を塗布した基板を5 Torrに減圧しながら120℃で30分加熱することにより、溶媒であるキシレンを除去し、次に500℃で10分焼成を行い石英基板上に茶褐色のアモルファスシリコン膜を形成した。用いたUVの波長、照射時間、照射量、ESCA測定による結果(表面組成)、エリプソメトリーによる膜厚の測定結果を、それぞれ表2に示す。

【0070】

【表2】

P・sであった。この溶液を液滴吐出法によりあらかじめ254nm、10mWのUVを20分照射して親液化した石英基板上面に全面に塗布を行い、後の焼成は実施例9と同様に行うことによって、厚さ120nmの均一なアモルファスシリコン膜を得ることが出来た。

【0073】(実施例13) 上記実施例9と同様の方法で調製した高次シラン組成物10mlを10 Torr減圧下で80℃に加熱し、5mlになるまで高次シラン組成物の濃縮を行った。溶解しきれなくなった長鎖の高次シラン化合物を0.2μmのフィルタを用いてろ過した後、実施例9と同様にスピコート、焼成を行った所、得られたシリコン膜の膜厚は500nmとなった。

【0074】(実施例14～17) スピロ[4,4]ノナシラン5gをシクロヘキサン20mlに溶解させ、溶液を調製した。この溶液を20mlの石英ビーカーにいれ、

攪拌しながら波長254nm、20mW/cm²のUVを10分間照射した。この溶液にドーパント源として表3に示す添加物をそれぞれ50mg加え溶解させた後、0.5μmのフィルターでろ過を行い不溶成分を取り除き、高次シラン組成物を得た。この高次シラン組成物を塗布溶液として1000rpmでスピコート法を用いてあらかじめフォトリソグラフィーによって電極を形成してあるガラス基板上に塗布した。この高次シラン組成物を塗布した基板を150℃で30分加熱することによ

って溶媒を除去したのち、波長172nm、50mW/cm²のUVを照射しながら400℃で10分焼成を行い、ドーパシリコン膜を得ることが出来た。これらの伝導度測定結果は表3に示すとおりであり、高濃度にドーパされた良質のドーパシリコン膜が真空プロセスを用いずに容易に得ることが出来た。

【0075】

【表3】

	添加物	伝導度 (S/cm)
実施例14	B ₅ H ₉	6.8*10 ⁻⁵
実施例15	B ₁₀ H ₁₄	3.0*10 ⁻⁴
実施例16	P (黄リン)	8.7*10 ⁻⁴
実施例17	PH ₃	4.3*10 ⁻³

【0076】(実施例18~21)シリシクロヘキサシラン10gをベンゼン30mlに溶解させ、溶液を調製した。この溶液に表4に示す添加物をそれぞれ500mg加えベンゼンに溶解させた。この混合液を100mlのビーカーに入れ、攪拌しながら波長254nm、20mW/cm²のUVを30分間照射し、シラン化合物の光重合を行うと同時に、添加物と高次シラン化合物を結合させた。次にこの溶液を0.5μmのフィルターでろ過を行い不溶成分を取り除き、添加物を含有した高次シラン組成物を得た。この高次シラン組成物を塗布溶液として2000rpmでスピコート法を用いてあらかじ

め電極を形成してあるガラス基板上に塗布した。この高次シラン組成物を塗布した基板を110℃で20分加熱することによって溶媒を除去したのち、400℃で10分焼成を行い、ドーパシリコン膜を得ることが出来た。これらの伝導度測定結果は表4に示すとおりであり、実施例14~17同様に、高濃度にドーパされた良質のドーパシリコン膜が真空プロセスを用いずに用意に得ることが出来た。

【0077】

【表4】

	添加物	伝導度 (S/cm)
実施例18	B ₅ H ₉	2.8*10 ⁻⁴
実施例19	B ₁₀ H ₁₄	7.8*10 ⁻⁴
実施例20	P (黄リン)	1.5*10 ⁻³
実施例21	PH ₃	7.2*10 ⁻³

【0078】(実施例22)上記実施例20で作成したドーパシリコン膜に波長308nmのエキシマレーザーをエネルギー密度360mJ/cm²で照射して多結晶シリコン膜に変換した。RAMAN分光法による測定の結果100%多結晶シリコン膜になった事がわかり、伝導度は2.6x10⁻²S/cmに向上していた。

【0079】

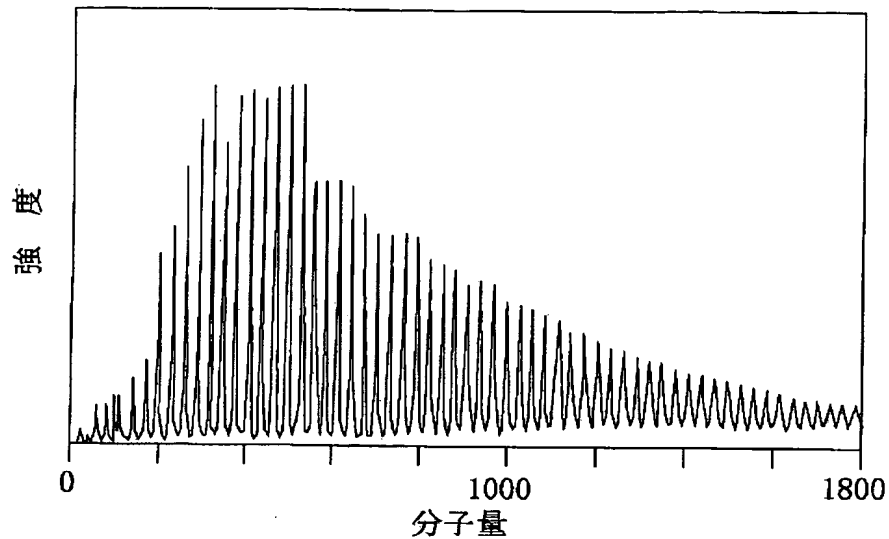
【発明の効果】本発明の高次シラン組成物によれば、基板に塗布する場合の濡れ性、沸点及び安全性の観点から

分子量のより大きな高次シラン化合物を含むもので、特に、容易に且つ良質なシリコン膜を形成することができる。また、本発明のシリコン膜の形成方法によれば、優れたシリコン膜を得ることができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】シクロペンタシラン(Si₅H₁₀)のキシレン溶液に、紫外線を照射することにより光重合してなる高次シラン化合物のMALDI-TOFMSのスペクトル図である。

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 古沢 昌宏
長野県諏訪市大和3丁目3番5号 セイコ
ーエプソン株式会社内

(72)発明者 松木 安生
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 岩沢 晴生
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

(72)発明者 竹内 安正
東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイ
エスアール株式会社内

Fターム(参考) 4G072 AA01 AA02 AA05 AA07 BB09
GG02 GG03 HH04 MM01 RR01
RR11
4J035 JA01 JB02 LA00 LB20
5F053 AA06 AA50 DD01 FF05 GG03
HH05 JJ01 JJ03 LL05 PP20
RR04